

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/06048

02.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月 3日

REC'D 18 JUL 2003

出願番号

Application Number:

特願 2002-291715

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP 2002-291715]

出願人

Applicant(s):

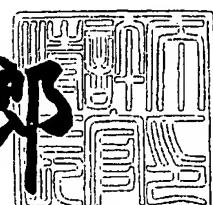
株式会社ブリヂストン
株式会社G S I クレオス

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特 2003-3053092

【書類名】 特許願
【整理番号】 23128S672K
【提出日】 平成14年10月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 21/00
【発明の名称】 ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ
【請求項の数】 12
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン
【氏名】 青木 勲
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン
【氏名】 武市 秀雄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区九段南二丁目 3番1号 株式会社ジーク
【氏名】 柳澤 隆
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区九段南二丁目 3番1号 株式会社ジーク
【氏名】 桧垣 俊次
【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【特許出願人】
【識別番号】 000105154
【氏名又は名称】 株式会社ジークスアイクレオス

特2002-291715

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-161178

【出願日】 平成14年 6月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム100質量部に、充填材として底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素纖維0.1~100質量部を配合してなるゴム組成物であって、該炭素纖維の外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面が露出していることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 前記炭素纖維が、節の無い中空状をなすことを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 前記中空状をなす炭素纖維の中空部の外表面側および内表面側の炭素網層の端面が露出していることを特徴とする請求項2記載のゴム組成物

【請求項4】 前記中空部の外表面側における炭素網層の端面の2%以上が露出していることを特徴とする請求項3記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記炭素網層の端面の露出している表面の部位が、原子レベルの大きさの凹凸を呈していることを特徴とする請求項3または4記載のゴム組成物。

【請求項6】 前記炭素網層が2500°C以上の高温で熱処理しても、黒鉛化しないことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項7】 前記炭素纖維の直径が1~1000nm、長さが0.1~1000μmである請求項1~6のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項8】 前記炭素纖維の直径が5~500nm、長さが0.5~750μmである請求項1~6のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項9】 前記炭素纖維の直径が1.0~250nm、長さが1~500μmである請求項1~6のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項10】 前記炭素纖維以外の充填材を1~60質量部配合することを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項11】 前記炭素纖維以外の充填材がカーボンブラックおよび/または無機充填材である請求項10記載のゴム組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載するゴム組成物を用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、詳しくは、熱伝導性に優れたゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

電気電子部品、タイヤ、ベルト等の各種製品には、その特性に応じて、種々の天然ゴムや各種合成ゴムを基材としたゴム組成物が使用されている。かかる製品の性能や機能は、基材としてのゴム材料と同様に、種々配合されている充填材等の副資材や加硫条件などによっても大きく影響を受ける。

例えば、天然ゴムの補強効果を得るための充填材としてはカーボンブラックやシリカが広く知られており、熱伝導性を高めるためにはアルミナや窒化ホウ素等を、また、電気伝導性を付与するためには銅やニッケルのような金属粉や導電性カーボンを、それぞれ配合する等の手法が取られている。

【0003】

しかしながら、従来知られている充填材において、高い効果を得るために配合量を増大するしかなく、結果として、充填材の均一な分散を得ることができず性能にバラツキが出たり、粘度の上昇や物性の低下が大きくなつて成型性が悪化する、得られたゴム物品の力学物性が低下して実用に供し得なくなるなどの欠点をも伴うものであった。

【0004】

従来、ゴムに炭素纖維を配合したゴム組成物は知られているが（例えば特許文献1参照）、これまで用いられていた気相成長法による炭素纖維は、ベンゼンやメタンなどの炭化水素を700℃～1000℃程度の温度で熱分解して得られる炭素を、超微粒の鉄やニッケルなどの触媒粒子を核として成長させた短纖維であった。これらの炭素纖維は、通常炭素網層が同心円状に成長したもの、または炭

素網層が軸線に垂直に成長したものであるが、これらの従来知られている同心円状あるいは軸線に垂直に成長した炭素繊維は、一般的にゴムとの密着性がよくないという問題点があった。

【0005】

【特許文献1】

特開平9-157404号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的少量の添加によってゴムに高い熱伝導性を付与することができ、かつ、力学物性などの他の性能に悪影響を及ぼさないゴム組成物用充填剤を見出し、これを用いたゴム組成物を提供すること、又これらのゴム組成物を用いた高性能なタイヤを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討した結果、

- (1) ゴム100質量部に、充填材として底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素繊維0.1～100質量部を配合してなるゴム組成物であって、該炭素繊維の外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面が露出していることを特徴とするゴム組成物、
- (2) 前記炭素繊維が、節の無い中空状をなすことを特徴とする(1)記載のゴム組成物、
- (3) 前記中空状をなす炭素繊維の中空部の外表面側および内表面側の炭素網層の端面が露出していることを特徴とする(2)記載のゴム組成物、
- (4) 前記中空部の外表面側における炭素網層の端面の2%以上が露出していることを特徴とする(3)記載のゴム組成物、
- (5) 前記炭素網層の端面の露出している表面の部位が、原子レベルの大きさの凹凸を呈していることを特徴とする(3)または(4)記載のゴム組成物、
- (6) 前記炭素網層が2500°C以上の高温で熱処理しても、黒鉛化しないことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のゴム組成物。

(7) 前記炭素纖維の直径が1~1000nm、長さが0.1~1000μmである(1)~(6)のいずれかに記載のゴム組成物。

(8) 前記炭素纖維の直径が5~500nm、長さが0.5~750μmである(1)~(6)のいずれかに記載のゴム組成物。

(9) 前記炭素纖維の直径が10~250nm、長さが1~500μmである(1)~(6)のいずれかに記載のゴム組成物。

(10) 前記炭素纖維以外の充填材を1~60質量部配合することを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載のゴム組成物。

(11) 前記炭素纖維以外の充填材がカーボンブラックおよび/または無機充填材である(10)記載のゴム組成物。

(12) 前記(1)~(11)のいずれかに記載するゴム組成物を用いたタイヤ

が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のゴム組成物は、ゴムを基材とし、これに底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素纖維であって、該炭素纖維の外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面が露出していることを特徴とする炭素纖維を添加することを特徴とする。

以下、本発明に用いられる炭素纖維の特徴を、図1~21を用いて詳細に説明する。

図1は本発明に係る底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素纖維を示す模式図である。1で示す部分に底部がなく、重なるようにして、炭素網層が積層しているのが特徴である。また底部を有さないこれらの炭素網層が積層するため、本発明の炭素纖維は節のない中空状をなす。また2で示す部分が、外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面であり、この部分が後述する露出された状態であることが本発明の特徴である。さらに3及び4で示す部分が炭素纖維の中空部の外表面および内表面であって、この部分の炭素網層の端面が露出していることがさらに好ましい。

次に、図2は気相成長法により製造したヘリンボン構造を有する炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真であり、図3は該写真の拡大図、図4はヘリンボン構造を有する炭素繊維の模式図である。ここで10は傾斜した炭素網層、14は中心孔であり、炭素網層10を覆うように、アモルファス状の余剰炭素が堆積した堆積層12が形成されている。

炭素繊維は上述した気相成長法により製造するに際し、触媒、温度領域、フローレート等の気相成長条件を制御することによって、炭素網層の積層が繊維軸に対して一定の角度で傾斜したヘリンボン(herring-bone)構造をなすものを製造することができるが、本発明の炭素繊維はこのようなヘリンボン構造を有する

また、気相成長法で製造した炭素繊維の表面には、通常十分に結晶化していない、アモルファス状の余剰炭素が堆積した、薄い堆積層が形成される。この堆積層は活性度が低く、そのためにゴムとの密着性が劣ると考えられる。

【0009】

本発明の炭素繊維は炭素網層10を覆う堆積層12が一部除かれ、炭素網層の端面(六員環端)の少なくとも一部が露出していることを特徴とする。当該露出した炭素網層10の端面は、他の原子と結びつきやすく、きわめて活性度の高いものである。本発明の炭素繊維においては、炭素網層の端面(六員環端)の少なくとも2%が露出していることが好ましく、さらには7%以上露出していることが好ましい。このことによって、本発明の炭素繊維はゴムとの密着性を向上させることができ、熱伝導性に優れるゴム組成物を得ることができる。従って上記観点から、炭素網層の端面の露出の割合は大きいほど好ましい。

また、本発明の炭素繊維はより積極的に上記堆積層を除去することによって、さらに炭素網層の端面を露出させることができ、極めて熱伝導性に優れるゴム組成物を得ることができる。これは、後述する大気中での熱処理等により、堆積層12が除去されるのと同時に、露出する炭素網層の端面にフェノール性水酸基、カルボキシル基、キノン型カルボニル基、ラクトン基などの含酸素官能基が増大し、これら含酸素官能基が親水性、各種物質に対する親和性を高めるためと考えられる。

【0010】

堆積層12を除去して、炭素網層10を露出させる方法としては種々あるが、400°C以上、好ましくは500°C以上、より一層好ましくは520°C以上530°C以下の温度で、大気中で1~数時間加熱する方法があり、これによって堆積層12が酸化されて熱分解する。また、超臨界水により炭素繊維を洗浄する方法、塩酸又は硫酸中に浸漬し、スターラーで攪拌しつつ80°C程度に加熱する方法等によっても堆積層12を除去でき、炭素網層の端面を露出させることができる

【0011】

図5は、図1で示されるヘリンボン構造の炭素繊維を約530°Cの温度で、大気中1時間熱処理した炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真であり、図6は該写真的拡大図、図7はさらにその拡大図、図8はその模式図である。上述のような熱処理を行なうことによって、堆積層12の1部が除去され、炭素網層10の端面（炭素六員環端）が露出することがわかる。尚、残留している堆積層12もほとんど分解されていて、単に付着している程度のものと思われる。熱処理を数時間行い、また超臨界水での洗浄を併用することによって、堆積層12を100%除去することも可能である。

尚、図9はヘリンボン構造の炭素繊維（試料名；Pristine 24PS、平均外径100nm）を大気中で1時間放置したもの、それぞれ500°C、520°C、530°C、540°Cで熱処理した後のラマンスペクトルであり、 1360 cm^{-1} のピークおよび 1580 cm^{-1} のピークが存在することから、これらのものは炭素繊維であるとともに、黒鉛化構造でない炭素繊維であることが確認された。

【0012】

本発明に係る炭素繊維は、図5~8に示されるように、底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個、通常は数個~数十万個積層したものであり、これらが微細粒をなすため、ゴムや樹脂への分散性が極めて良好となる。特にゴムとの複合材においては、しなやかで、かつ強度が大きいばかりでなく、ゴムとの密着性が高く、熱伝導性に優れるゴム組成物が得られる。

また、本発明の炭素繊維は節の無い中空状であることが好ましく、図5~8に

示されるように少なくとも数十nm～数十μmの範囲で中空状をなすことが好ましい。該中空状炭素纖維においては、中空部の外表面側および内表面側の炭素網層の端面が露出していることが好ましく、その露出割合は高いほどよい。このうち、外表面においては炭素網層の2%以上が露出していることが好ましく、さらには7%以上露出していることが好ましい。

尚、中心線に対する炭素網層の傾斜角は20度～35度程度である。

【0013】

さらに本発明に係る炭素纖維は、炭素網層の端面が露出している表面の部位が、原子レベルの大きさの凹凸を呈していることが好ましい。この凹凸がゴムに対するアンカー効果を有し、ゴムとの密着性を一層優れたものとし、熱的にきわめて優れたゴム組成物とすることができる。

上記原子レベルの大きさの凹凸は炭素網面のずれた（グラインド）乱層構造（Turbostratic Structure）によるものと考えられる。この乱層構造炭素纖維では、各炭素六角網面が平行な積層構造を有しているが、各六角網面が平面方向にずれた、あるいは回転した積層構造となっていて、結晶学的規則性は有しない。

【0014】

また本発明の炭素纖維は、通常の炭素纖維が2500℃以上の高温処理により黒鉛化するのに対し、2500℃以上の高温で熱処理しても、黒鉛化しない点が特徴である。このような黒鉛化処理を行なっても黒鉛化しない理由としては、黒鉛化しやすい堆積層12が除去されているためと考えられ、一方、堆積層12を除去した後に残ったヘリンボン構造の部位は黒鉛化しないためである。これは本発明の炭素纖維が熱的に安定であることを示すものである。尚、図10は熱処理前の外径の異なるヘリンボン構造を有する炭素纖維のラマンスペクトルであり、Pristine 19PSは平均外径150nm、Pristine 24PSは平均外径100nmである。図11は同試料を3000℃で通常の通常の黒鉛化処理をした後のラマンスペクトルであるが、両者でスペクトルに大きな変化がなく、 1360 cm^{-1} のピークおよび 1580 cm^{-1} のピークが存在することから、本発明に係る炭素纖維が通常の黒鉛化処理においては黒鉛化しないことがわかる。

【0015】

本発明に係る炭素繊維の直径は1~1000nmの範囲であることが好ましく、さらには直径が5~500nm、特に直径が10~250nmの範囲であることが好ましい。また、その長さとしては0.1~1000μmの範囲であることが好ましく、さらには長さが0.5~750μm、特に長さが1~500μmの範囲であることが好ましい。直径及び長さをこの範囲内に調節することにより、ゴムとの親和性をより高めることができ、熱伝導性の向上に有効である。

【0016】

本発明に係る炭素繊維は、例えば以下の方法で製造し得る。

ベンゼン等の炭化水素を一定の分圧で通常の反応容器に仕込み、触媒としてフェロセン等の遷移金属錯体を用い、反応温度約1100℃、反応時間20分程度とすることで、直径約100nmのヘリンボン構造の炭素繊維が得られる。原料の流量、反応温度を調節することにより、底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が多数積層され、数十nm~数十μmの範囲にわたって節(ブリッジ)のない中空状の炭素繊維が得られる。この炭素繊維は上述のように堆積層を有するので、少なくともその一部を上記した方法によって除去する。このように製造した炭素繊維は、底部を有さないカップ形状、すなわち断面がハの字状をなす単位炭素網層が数万~数十万個積層している短纖維(長さ数十μm)である。この短纖維は、分子量(長さ)が大きく、水、有機溶媒等に不溶性であり、本発明に係る炭素繊維は、これらの短纖維を、単位炭素網層が数個~数万個のものに分断したものである。

【0017】

上記短纖維を分断して、本発明に係る炭素繊維を得る方法としては、種々あるが、例えば水あるいは溶媒を適量加えて、乳鉢を用いて適当な時間、乳棒により穏やかにすりつぶす方法が好適である。

これは、環状の炭素網層は比較的強度が高く、各炭素網層間は弱いファンデルワールス力によって結合しているため、環状単層網層はつぶれることなく、特に弱い結合部分の炭素網層間で分離されるためである。

尚、上記短纖維を液体窒素中で乳鉢によりすりつぶすと効果的に分断ができ、好適である。液体窒素が蒸発する際、空気中の水分が吸収され、氷となり、氷とともに短纖維を乳棒によりすりつぶすことになるため、機械的ストレスが軽減され、単位纖維層間での分離が容易に行なえるためである。

当該分断の工程は、堆積層の除去前に行なうこともでき、分断工程の後に堆積層の除去を行うことも可能である。

【0018】

また上記分断工程は、工業的には、上記炭素纖維をボールミリングによりグラインディング処理することが好ましい。以下にボールミリングによって炭素纖維の長さを調整する方法について詳細に説明する。ボールミルは例えばアサヒ理化製作所製のものを用いることができ、使用ボールとしては直径5mmのアルミナ製のものを用いることができる。具体例としては、例えば上記炭素纖維を1g、アルミナボール200g、蒸留水50ccをセル中に入れ、350rpmの回転速度で処理することができる。上記方法にて分断処理した際の1, 3, 5, 10, 24時間経過毎に試料を採取し、レーザー粒度分布計を用いて計測した結果を、各時間経過毎の炭素纖維の長さの分布として図12に示す。ミリング時間が経過するにつれて線長が短くなり、特に10時間経過後は、10μm以下に急激に線長が短くなる。また24時間経過後は、1μm前後に別のピークが発生しており、より細かい線長になる。尚、1μm前後のピークは、長さと直径がほとんど等しくなるため、長さと、直径とを二重にカウントしていると考えられる。

【0019】

また、図13はミリング前の炭素纖維の透過型電子顕微鏡写真であり、図14、図15、図16及び図17はミリングを開始して、それぞれ2時間経過後、5時間経過後、10時間経過後及び24時間経過後の炭素纖維の透過型電子顕微鏡写真である。ミリング前の炭素纖維は数十μmの長さの炭素纖維が絡まり合っていて、嵩密度が極めて低いものになっているのに対し、ミリング時間が経過するにつれて線長が短くなり、24時間経過後はほとんど粒子状となっていることがわかる。また、24時間経過後は纖維の絡まりはほとんどみられず、嵩密度の高いものになる。

また、図18はミリング中に炭素繊維が分断される状態を示す透過型電子顕微鏡写真であり、図19、図20は図18に示す透過型電子顕微鏡写真の拡大図である。これらの図から、炭素繊維の分断は、繊維が折れるのではなく、底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が抜け出すことによってなされることがわかる。

【0020】

次に、図21は、上記のようにして、底のないカップ形状をなす炭素網層が数十個積層した状態に長さが調整された、炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真である。該炭素繊維は、長さおよび直径が約60nmで、肉厚の薄い、空洞部の大きなチューブ状、すなわち節の無い中空状をなし、また中空部の外表面側および内表面側の炭素網層の端面が露出している。このように、底のないカップ形状をなす炭素網層が抜け出すようにして、分離され、炭素網層の形状が壊されていないことがわかる。尚、ミリングの条件によって任意の長さの炭素繊維に調整することができ、上述した本発明の好適な範囲の直径及び長さとすることが好ましい。

尚、通常の、同心円状をなすカーボンナノチューブをグラインディングすると、チューブが割れ、外表面に軸方向に亀裂が生じたり、ささくれ立ちが生じ、また、いわゆる芯が抜けたような状態が生じ、長さの調整は困難である。

【0021】 次に本発明で用いられるゴムとしては、天然ゴム、汎用合成ゴム、例えば、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、高シス-1, 4ポリブタジエンゴム、低シス-1, 4ポリブタジエンゴム、高シス-1, 4ポリイソブレンゴム等、ジエン系特殊ゴム、例えば、二トrilゴム、水添二トrilゴム、クロロブレンゴム等、オレフィン系特殊ゴム、例えば、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等、その他特殊ゴム、例えば、ヒドリングゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム等を挙げることができる。コストと性能とのバランスから、好ましくは、天然ゴムまたは汎用合成ゴムである。

【0022】

本発明に係るゴム組成物は、イオウ、過酸化物、金属酸化物等を添加して加熱により架橋させる方法や、光重合開始剤を添加して光照射により架橋させる方法

及び電子線や放射線を照射して架橋させる方法等により、加硫して使用することが好ましい。

【0023】

本発明のゴム組成物は、ゴム100質量部に上記炭素纖維0.1~100質量部を配合するものである。該炭素纖維の配合量がこの範囲内であると、十分な熱伝導性を得ることができるとともに、混合や成型等における作業性が良好となる。また、同様の観点から該炭素纖維の配合量は0.5~50質量部の範囲であることがさらに好ましい。

【0024】

本発明の組成物においては、上記炭素纖維以外にカーボンブラック及び/または無機充填材、その他の各種充填材を1~60質量部、特には1~40質量部配合することが好適である。ゴム組成物中にこれらの充填材が適量配合されていると、上記炭素纖維のみを添加した場合に比してより高い補強効果が得られる。

カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴム組成物の補強性充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して使用することができる。具体的には、F E F, S R F, H A F, I S A F, S A F等が挙げられ、ヨウ素吸着量 (I A) 60 mg/g以上で、かつ、ジブチルウタレート吸油量 (D B P) 80 ml/100 g以上のものが好ましい。これらの中でも特に、耐摩耗性に優れるH A F, I S A F, S A Fが好ましい。

【0025】

前記無機充填材としては、従来ゴム工業で使用されているものを使用することができます特に限定されず、例えば γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)、ペーマイト、ダイアスボ等のアルミナー水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム ($Al_2(CO_3)_3$)、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタバルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgAl_2O_4$)等が挙げられる。

$\text{gO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化ジルコニア (ZrO_2)、水酸化ジルコニア ($\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、炭酸ジルコニア (ZrCO_3)、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられ、これらの中でシリカや窒素吸着比表面積 (N_2SA) $1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の水酸化アルミニウムが好ましく、特にシリカが好ましい。

シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強材として慣用されるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも沈降法による合成シリカが好ましい。

尚、ゴム組成物の混合、成型などの手法としては、通常のゴムの混合、成型に使用される公知の手法を用いることができ、特に制限はない。

【0026】

本発明のゴム組成物は、上記炭素繊維を少量配合することによって、他の物性を大きく変化させることなく、また、成型加工性も損なうことなく、熱伝導性の大幅な向上が可能となるために、電気電子部品、タイヤ、ベルト、その他各種製品に幅広く使用することが可能である。尚、本発明のゴム組成物には、ゴム業界で一般に使用されている添加剤、例えば、加硫促進剤、補強材、老化防止剤、軟化剤等、通常のゴム用添加剤を適宜使用することが可能である。

【0027】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(物性評価法)

実施例1～6及び比較例1で得られるゴムシートについて、熱伝導性を評価した。具体的には、京都電子（株）製、迅速熱伝導率計QTM-500を用いて測定した熱伝導率により評価した。

【0028】

実施例1

原料にベンゼンを用い、20℃の蒸気圧となる分圧で、水素気流により反応器に流量0.3L/hでチャンバーに送り込んだ。触媒はフェロセンを用い、1.85℃で気化させ、 3×10^{-7} mol/sの濃度でチャンバーに送り込んだ。反応温度は1100℃、反応時間が20分で、直径が約100nmのヘリンボン構造の底部を有さないカップ積層型炭素繊維A（以下「炭素繊維A」という）が得られた。該炭素繊維A及び各種添加剤を第1表に示す配合内容にて、天然ゴム（NR）に配合し、以下に示す混練り条件およびシート作製条件に従い加硫ゴム組成物のシートを作製した。尚、第1表中の配合量は全て質量部を表す。熱伝導率を第1表に示す。

【0029】

(1) 混練条件

ラボプラスミル（東洋精機（株）製）を用いて、天然ゴム（NR）を70℃にて50rpmで3分間素練りした後、第1表に示す、加硫促進剤および硫黄を除く各添加剤を投入して、70℃にて50rpmで更に混合した（ノンプロ配合）。得られた混合物を取り出して、冷却、秤量した後、残りの加硫促進剤および硫黄を投入し、プラベンダーを用いて、50℃にて50rpmで再度混合した（プロ配合）。

(2) シート作製条件

混練りした混合物を高温プレスを用いて150℃×15分にて加硫して、1mm厚の加硫ゴムシートを作製した。

【0030】

実施例2

炭素繊維A及び各種添加剤を第1表に示す配合内容で配合した以外は実施例1と同様にして加硫ゴム組成物のシートを作製した。評価結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1の炭素繊維において、あらかじめ絡み合いをほぐした底部を有しないカップ積層型炭素繊維（以下「炭素繊維B」という）を用いた以外は実施例1と同様にして加硫ゴム組成物のシートを作製した。評価結果を第1表に示す。

実施例4

炭素繊維B及び各種添加剤を第1表に示す配合内容で配合した以外は実施例1と同様にして加硫ゴム組成物のシートを作製した。評価結果を第1表に示す。

【0031】

実施例5, 6

炭素繊維Aを上述の分断工程によって、50~200nm、長さ0.05~10μmの底部を有しないカップ積層型炭素繊維C（以下「炭素繊維C」という）を得た。炭素繊維C及び各種添加剤を第1表に示す配合内容で配合した以外は実施例1と同様にして加硫ゴム組成物のシートを作製した。評価結果を第1表に示す。

比較例1

炭素繊維を含有せず各種添加剤を第1表に示す配合内容で配合した以外は実施例1と同様にして加硫ゴム組成物のシートを作製した。評価結果を第1表に示す

【0032】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
NR	100	100	100	100	100	100	100
HAF級カーボンブラック	25	—	25	—	25	—	50
カップスタック型カーボンナノファイバーA ^{*1}	25	50	—	—	—	—	—
カップスタック型カーボンナノファイバーB ^{*2}	—	—	25	50	—	—	—
カップスタック型カーボンナノファイバーC ^{*3}	—	—	—	—	25	50	—
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱伝導度(W/mK)	0.38	0.46	0.39	0.49	0.38	0.46	0.33

【0033】

- 1) 炭素繊維A; 直径50~200nm、長さ5~200μm
- 2) 炭素繊維B; 直径50~200nm、長さ5~200μm、あらかじめ絡み合いでほぐしたもの
- 3) 炭素繊維C; 直径50~200nm、長さ0.05~10μm

【0034】

本発明に係る気相成長法による炭素繊維では、外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面が露出しているので、該端面の活性度が高く、ゴム等のゴム組成物との密着性に優れ、ゴム組成物の好適な材料となる。また、底部を有さないカップ形状をなす、ヘリンボン構造の傾斜した炭素網層の端面を、層状に露出させることにより、この露出した炭素網層の端面(六員環端)をきわめて活性度の高いものとすることができます。このためゴムとの密着性に優れ、その結果として、熱伝導性に優れるゴム組成物の材料を提供することができる。さらに堆積層が除去され、炭素網層の端面が層状に露出された表面は、各層の端面が不揃いで、原子の大きさレベルでの凹凸を呈しており、このことがまたゴム等のゴム組成品に対するアンカー効果となり、ゴムとの密着性が一層優れ、熱伝導的に極めて優れたゴム組成物が提供される。

【0035】 【発明の効果】

本発明のゴム組成物によれば、少量の添加であっても、他の諸物性を大きく変

化させることなく、また、成型加工性を損なうこともなく、熱伝導性の大幅な向上効果を得ることができる。従って、本発明の加硫ゴム組成物は、電気電子部品、タイヤ、ベルト、その他各種製品に幅広く使用することが可能であり、特にタイヤに使用した場合には、その放熱効果により発熱を抑制することが可能となり好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素繊維を示す模式図である。

【図2】実施例1に基づいて気相成長法によって製造したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】図2の拡大図である。

【図4】図3の模式図である。

【図5】図2に示す炭素繊維を約530℃の温度で、大気中1時間熱処理したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真である。

【図6】図5の拡大図である。

【図7】図6の拡大図である。

【図8】図7の模式図である。

【図9】ヘリンボン構造の炭素繊維（試料名；Pristine 24PS）を大気中で、1時間、それぞれ500℃、520℃、530℃、540℃で熱処理した後の、炭素繊維のラマンスペクトルである。

【図10】熱処理前の外径の異なるヘリンボン構造を有する炭素繊維のラマンスペクトルであり、Pristine 19PSは平均外径150nm、Pristine 24PSは平均外径100nmである。

【図11】Pristine 19PS及びPristine 24PSを300℃で通常の通常の黒鉛化処理をした後のラマンスペクトルである。

【図12】ボールミリングでグラインディングした際の、経過時間毎の炭素繊維長の分布を示すグラフである。

【図13】ボールミリング開始前の炭素繊維の電子顕微鏡写真である。

【図14】ボールミリング開始2時間後の炭素繊維の電子顕微鏡写真である。

【図15】ボールミリング開始5時間後の炭素繊維の電子顕微鏡写真である。

【図16】ボールミリング開始10時間後の炭素繊維の電子顕微鏡写真である。

【図17】ボールミリング開始24時間後の炭素繊維の電子顕微鏡写真である。

【図18】ボールミリング中、カップ状をなす炭素網層が離脱し始めている状態を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図19】図18の拡大図である。

【図20】図19の拡大図である。

【図21】底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が数十個積層された炭素繊維に分離された状態を示す透過型電子顕微鏡写真である。

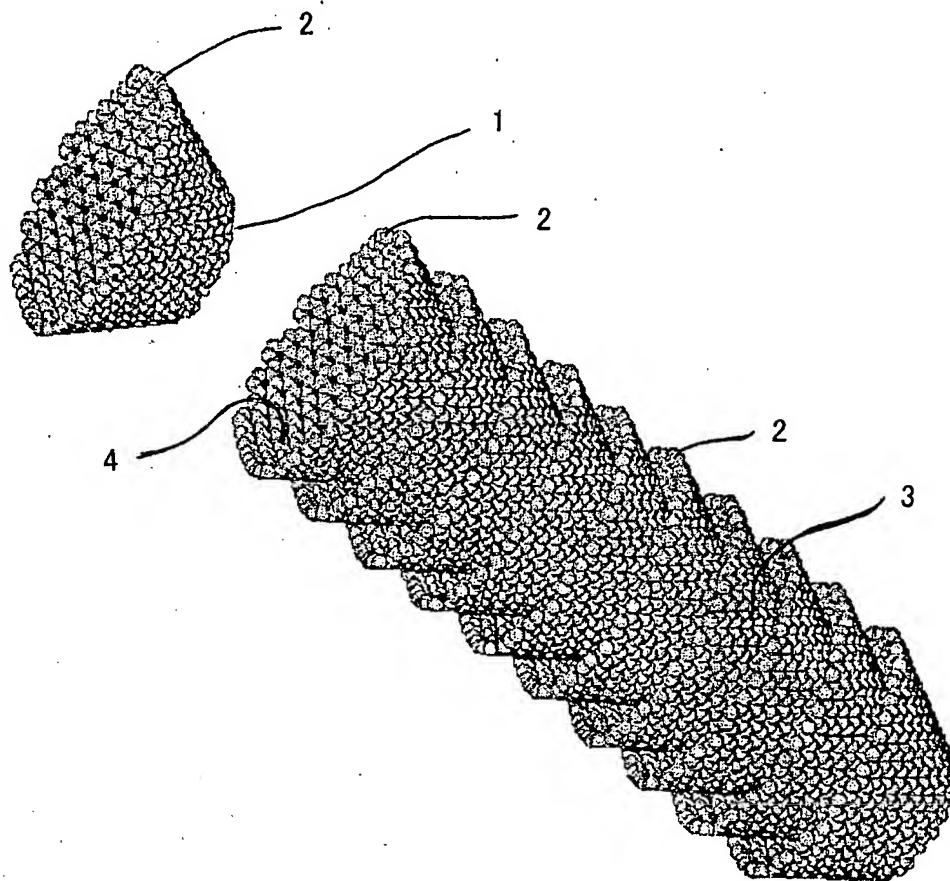
【符号の説明】

- 1 底部
- 2 外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面
- 3 炭素繊維の中空部の外表面
- 4 炭素繊維の中空部の内表面
- 10 炭素網層
- 12 堆積層
- 14 中心孔 16 原子レベルの大きさの凹凸

特2002-291715

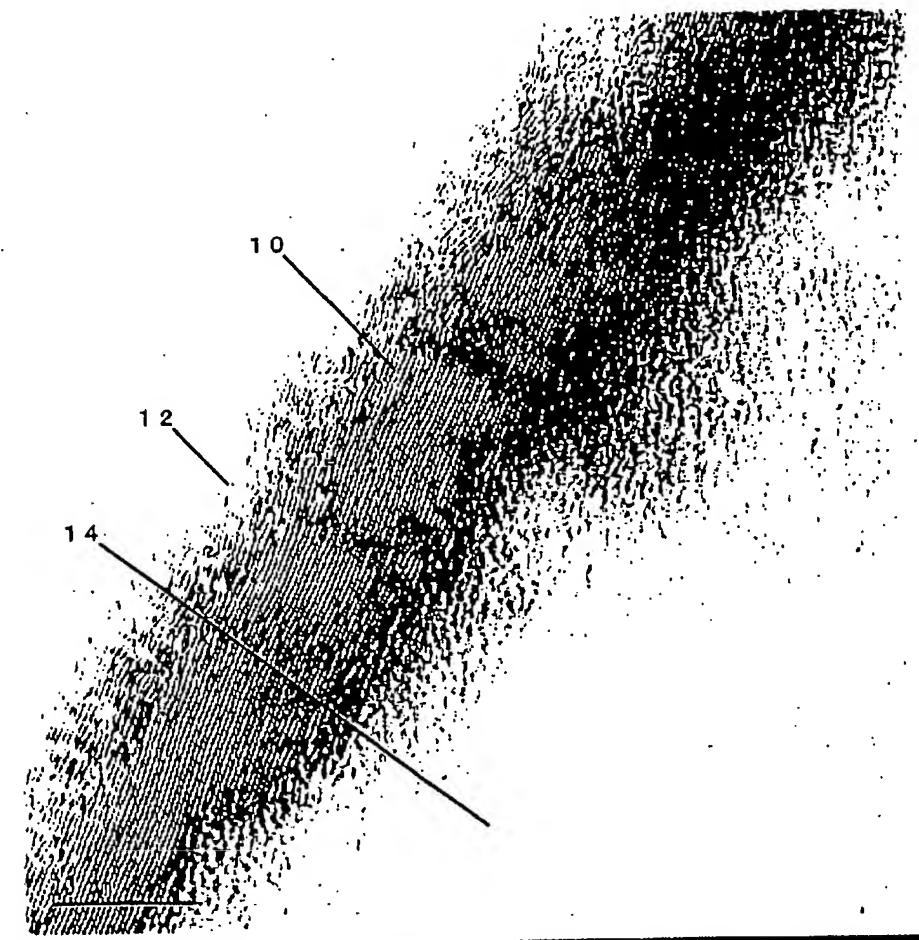
【書類名】 図面

【図1】



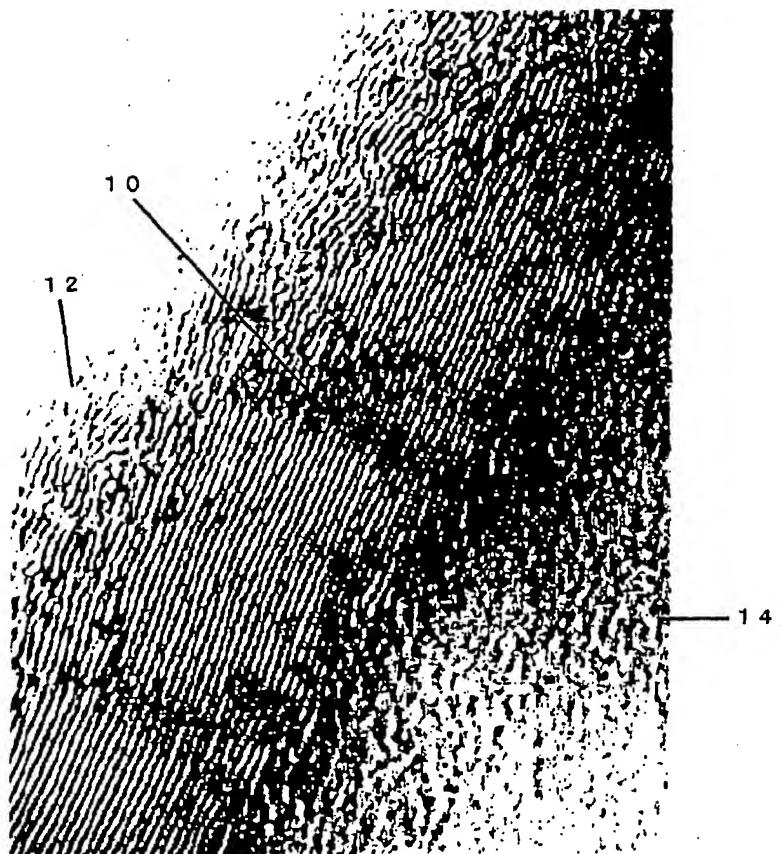
特2002-291715

【図2】



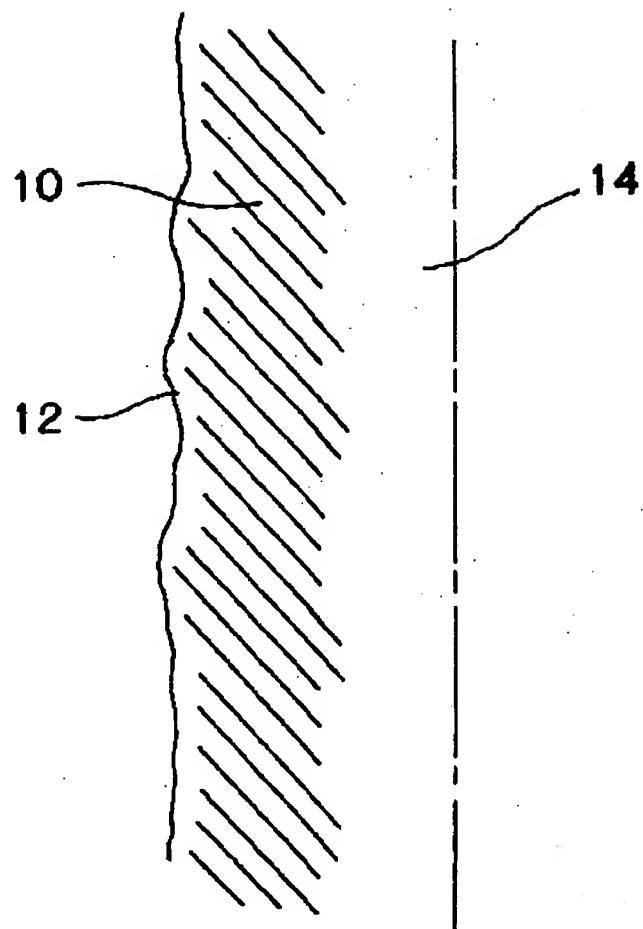
特2002-291715

【図3】



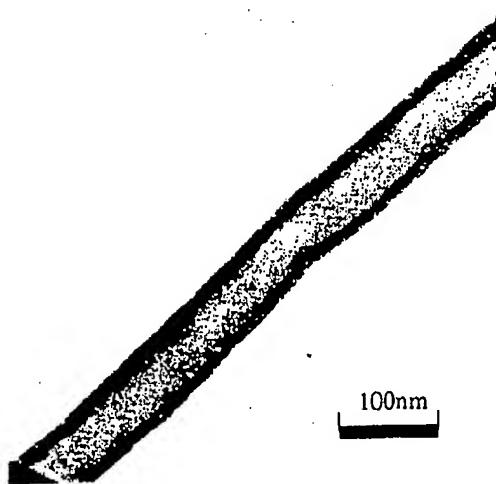
特2002-291715

【図4】



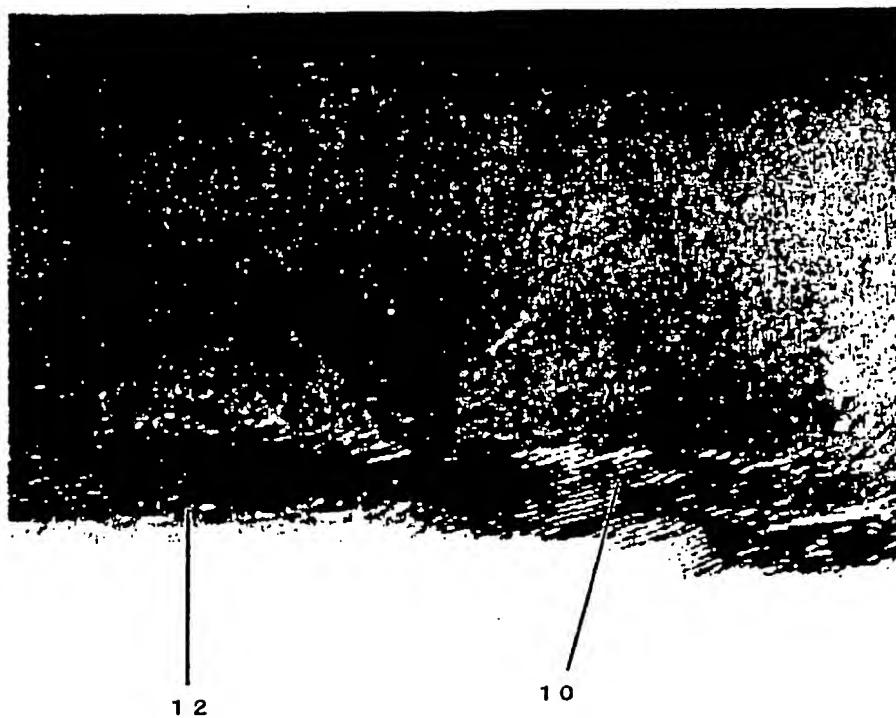
特2002-291715

【図5】



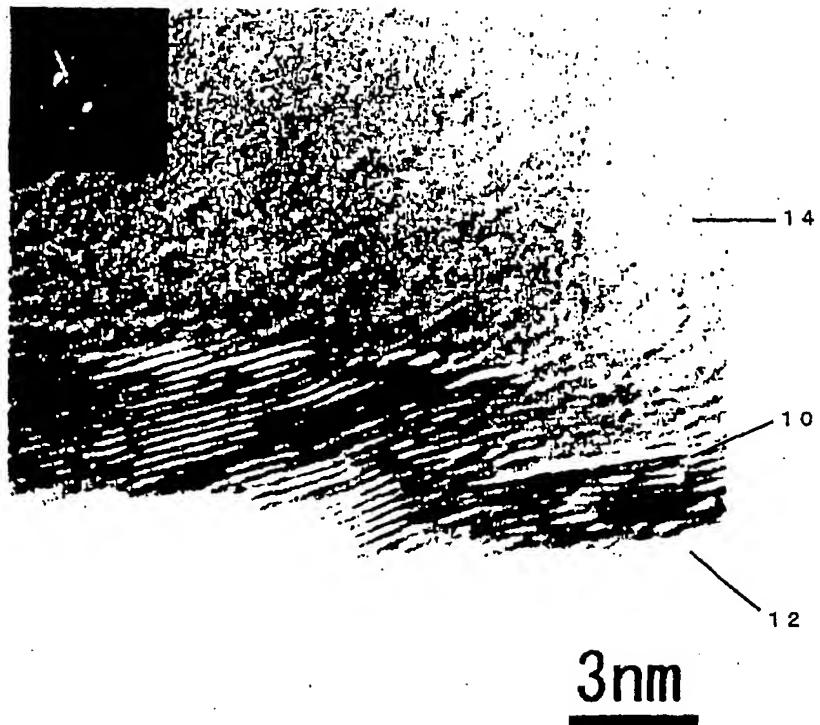
特2002-291715

【図6】



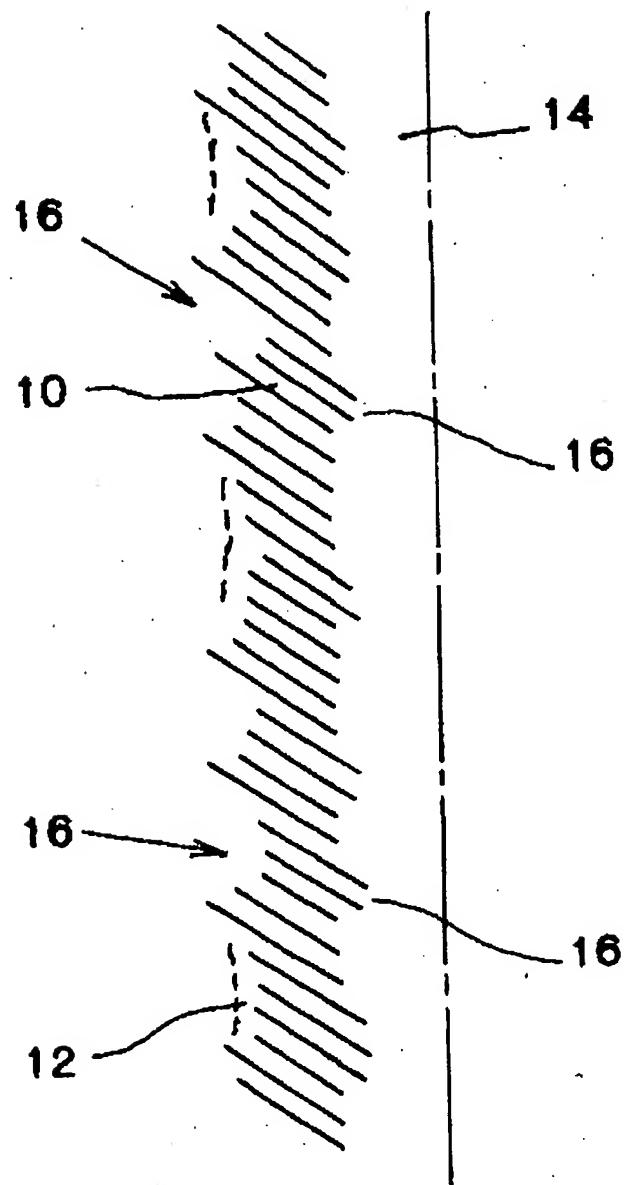
特2002-291715

【図7】

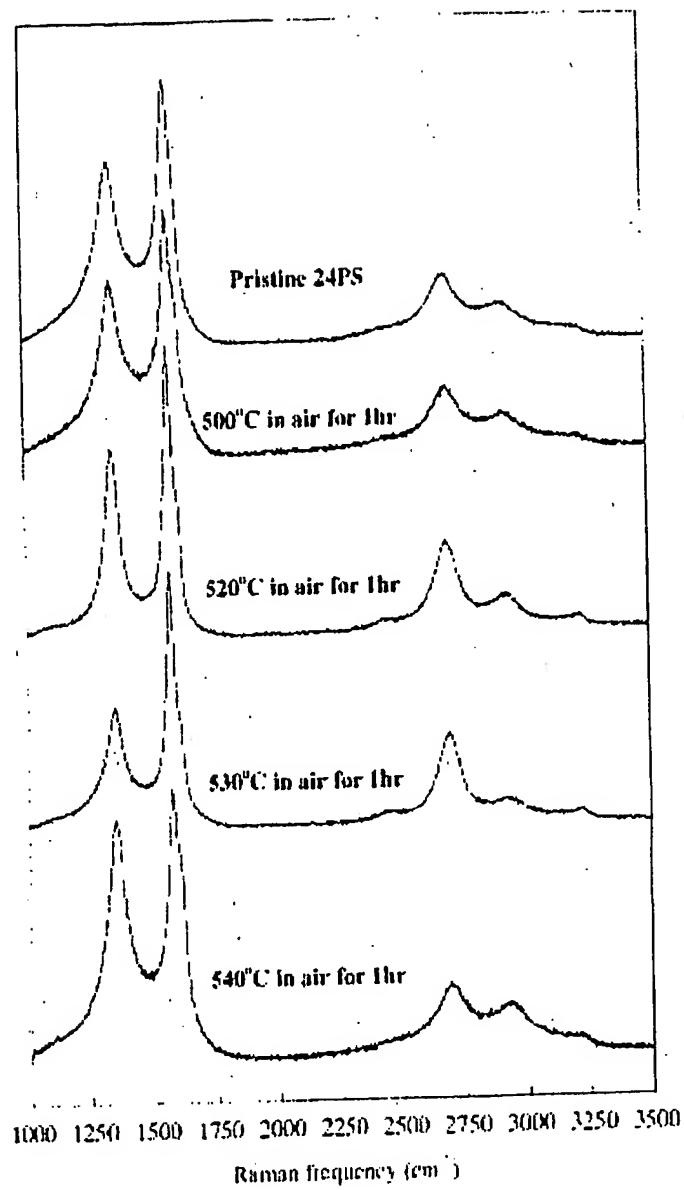


特2002-291715

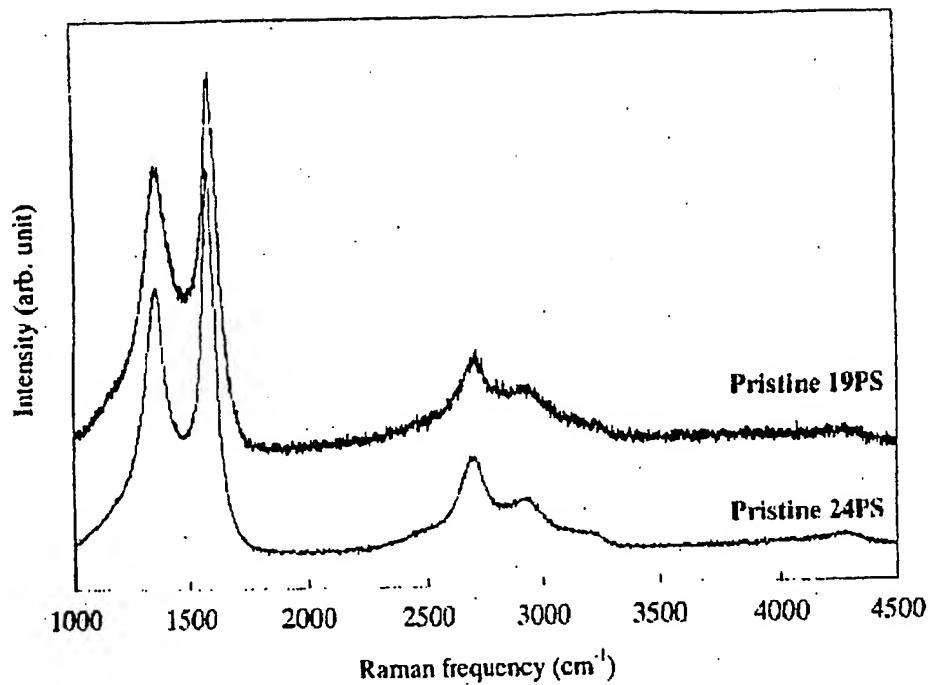
【図8】



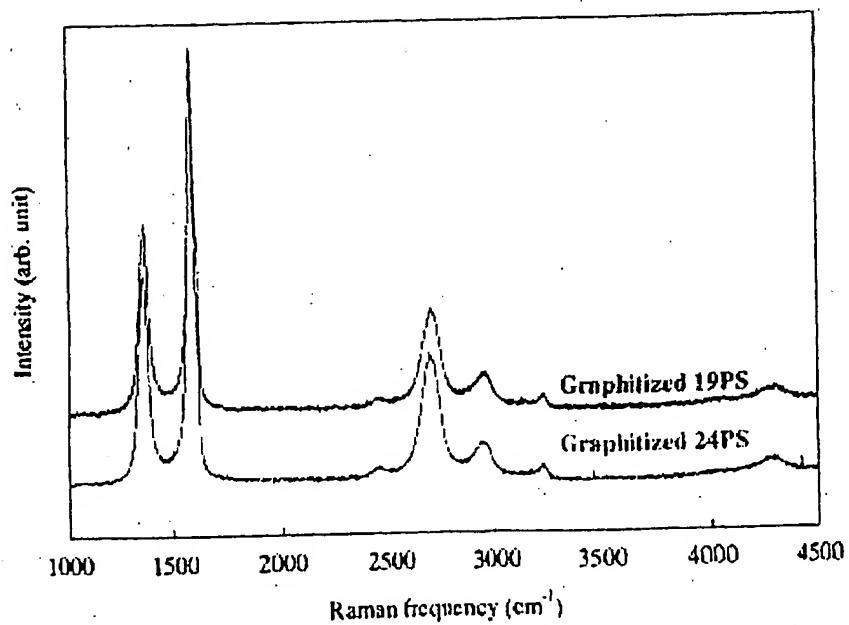
【図9】



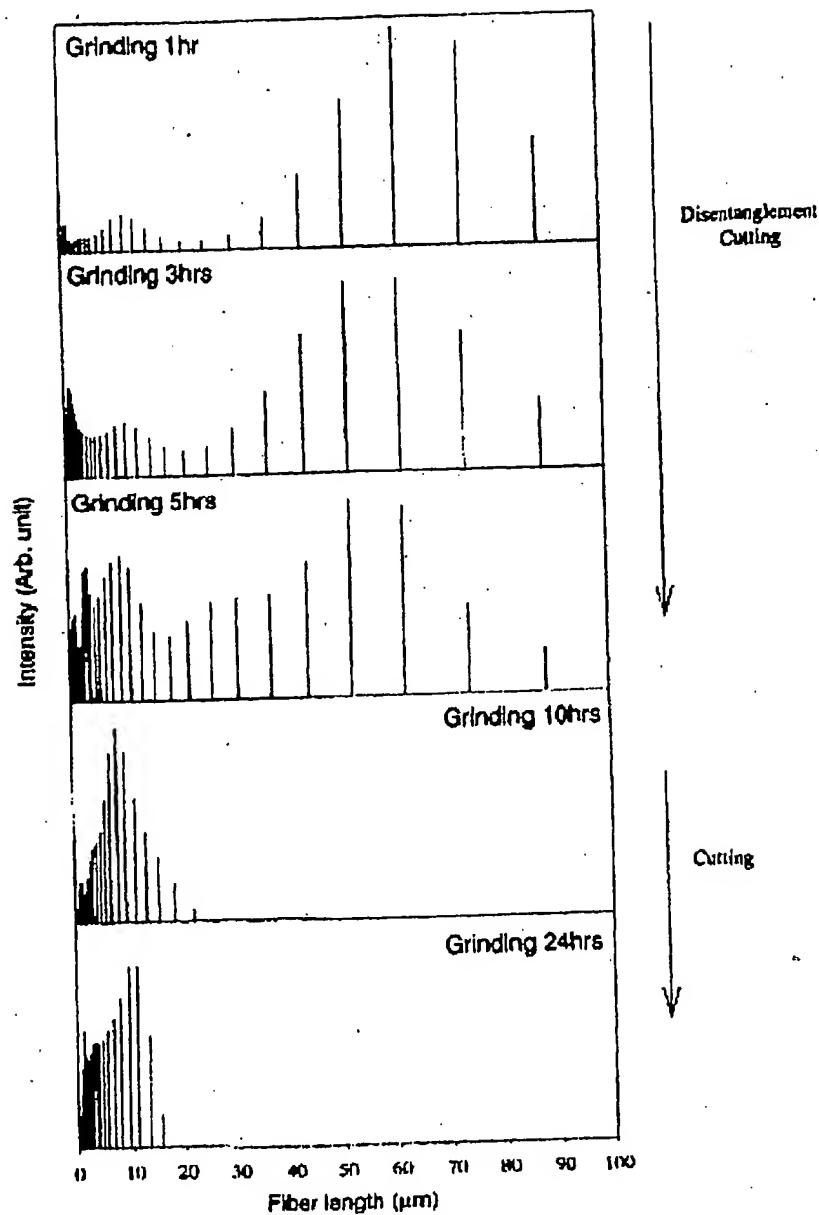
【図10】



【図11】



〔図12〕



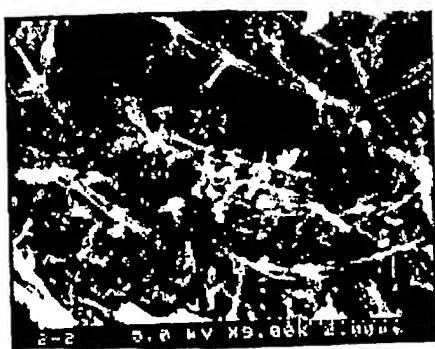
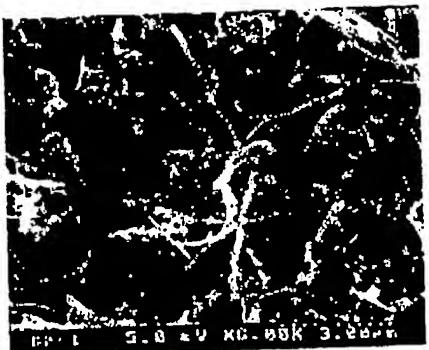
特2002-291715

【図13】



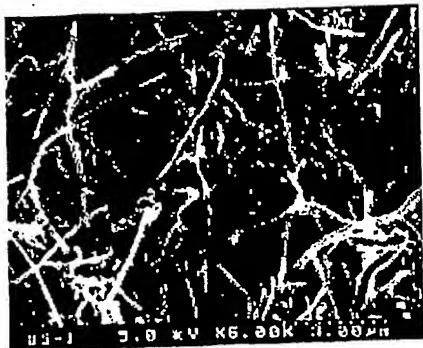
特2002-291715

【図14】



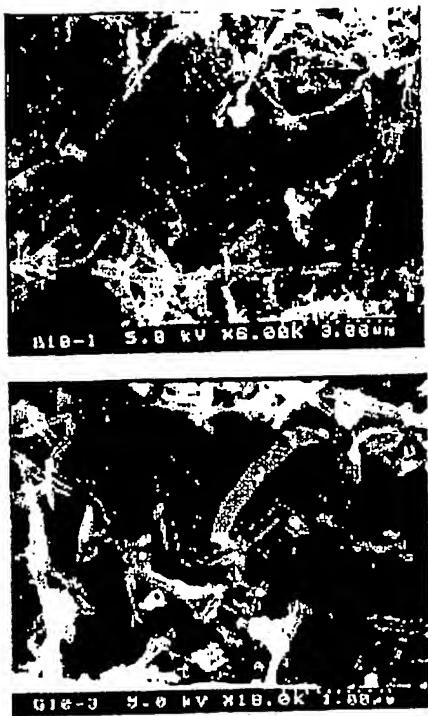
特2002-291715

【図15】



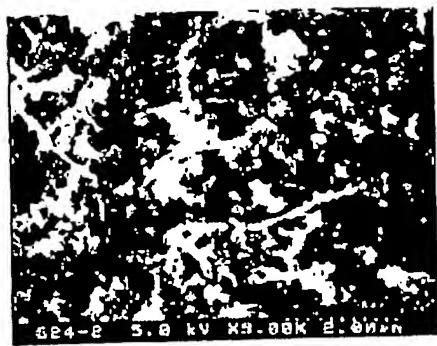
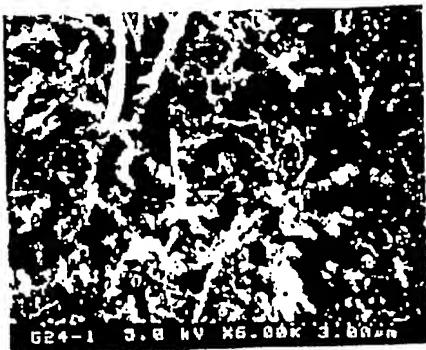
特2002-291715

【図16】

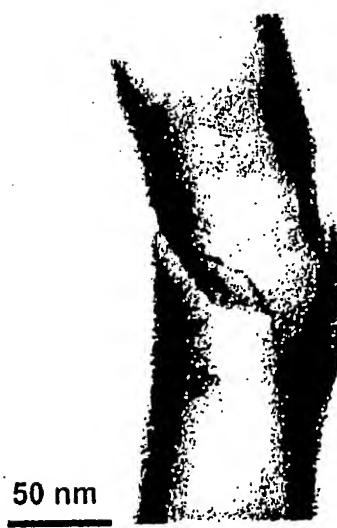


特2002-291715

【図17】



【図18】



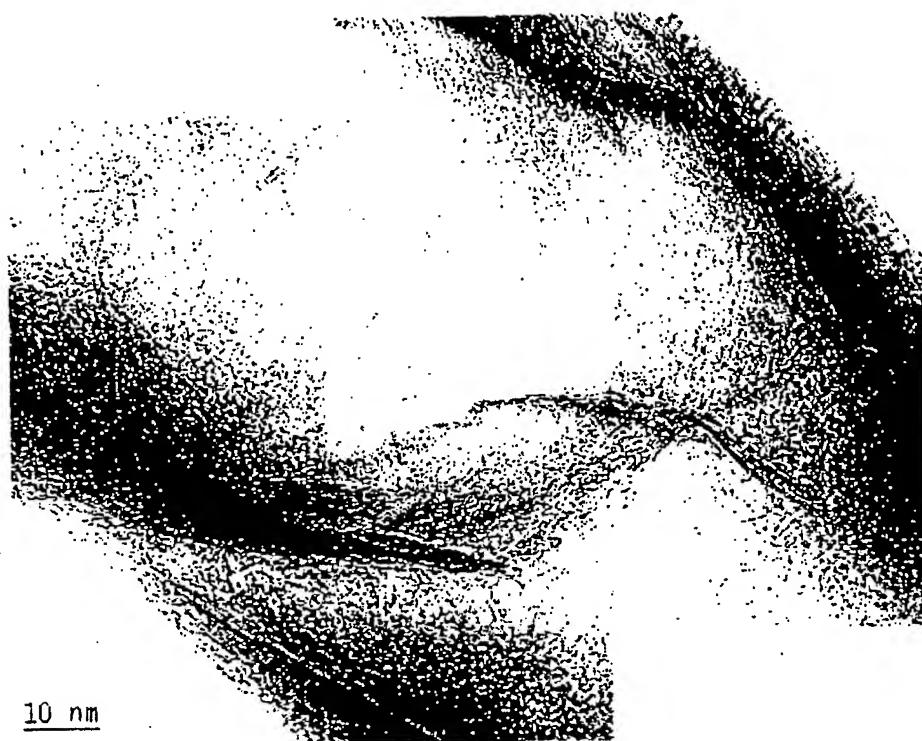
特2002-291715

【図19】



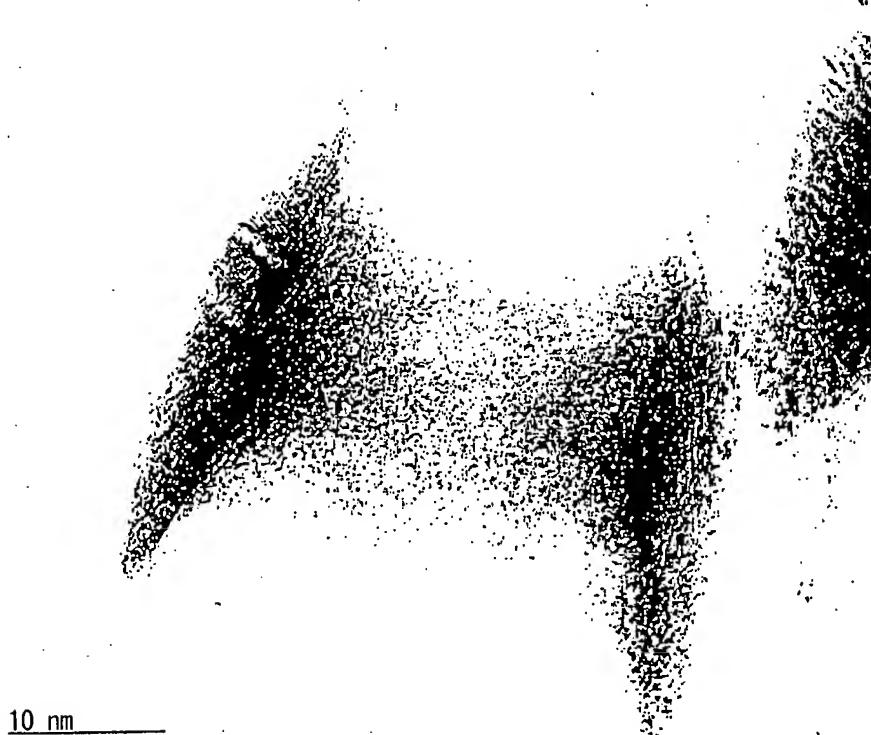
特2002-291715

【図20】



特2002-291715

【図21】



10 nm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い熱伝導性を有し、かつ、力学物性など他の性能にも優れるゴム組成物及びこれらのゴム組成物を用いた高性能なタイヤを提供すること。

【解決手段】 ゴム100質量部に、充填材として底部を有さないカップ形状をなす炭素網層が複数個積層した気相成長法による炭素纖維0.1~100質量部を配合してなるゴム組成物であって、該炭素纖維の外周部に積層したカップの大口径部の炭素網層の端面が露出していることを特徴とするゴム組成物及びこれを用いたタイヤである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-291715
受付番号	50201493523
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 3月 5日

〈認定情報・付加情報〉

【特許出願人】

【識別番号】	000005278
【住所又は居所】	東京都中央区京橋1丁目10番1号
【氏名又は名称】	株式会社ブリヂストン

【特許出願人】

【識別番号】	000105154
【住所又は居所】	東京都千代田区九段南2丁目3番1号
【氏名又は名称】	株式会社ジーエスアイクレオス

【代理人】

【識別番号】	100078732
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	大谷 保

次頁無

出証特2003-3053092

特2002-291715

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン

出願人履歴情報

識別番号 [000105154]

1. 変更年月日 2001年11月15日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号
氏 名 株式会社ジーイエスアイクレオス

2. 変更年月日 2003年 4月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号
氏 名 株式会社G S I クレオス